

(19)日本特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-238777

(P2003-238777A)

(43)公開日 平成15年8月27日(2003.8.27)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テグメント(参考)
C 0 8 L 67/00		C 0 8 L 67/00	4 F 0 7 1
B 2 9 C 47/00		B 2 9 C 47/00	4 F 2 0 7
C 0 8 J 5/00	C F D	C 0 8 J 5/00	C F D 4 J 0 0 2
C 0 8 K 5/00		C 0 8 K 5/00	
// (C 0 8 L 67/00		C 0 8 L 101:00	
審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 8 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2002-38887(P2002-38887)

(22)出願日 平成14年2月15日(2002.2.15)

(71)出願人 000003160

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72)発明者 西本 晃

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(72)発明者 西田 光生

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(72)発明者 入谷 治

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 異形押出し成形加工用ポリエステル樹脂組成物及びこれを用いた成形品

(57)【要約】

【課題】 異形押出し加工時に樹脂ダレを起こさず、ダイ〜サイジング間での製品のコーナー、エッジ部の形状精度が向上し、さらには透明製品における耐折り曲げ白化性を向上し、かつ充分な機械的特性を有する異形押出し成形品を与えるポリエステル樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 ポリエステル樹脂と重量平均分子量が200以上50万以下の反応性化合物を含むことを特徴とする異形押出し成形加工用ポリエステル樹脂組成物、好ましくは反応性化合物がグリシジル基および／またはイソシアネート基を1分子あたり2個以上含有することを特徴とする異形押出し成形加工用ポリエステル樹脂組成物に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリエステル樹脂と重量平均分子量が200以上50万以下の反応性化合物を含むことを特徴とする異形押出し成形加工用ポリエステル樹脂組成物。

【請求項2】 反応性化合物がグリシジル基および／またはイソシアネート基を1分子あたり2個以上含有することを特徴とする請求項1に記載の異形押出し成形加工用ポリエステル樹脂組成物。

【請求項3】 反応性化合物の添加量が、ポリエステル樹脂100重量部に対して0.1重量%以上20重量%以下である請求項1または2に記載の異形押出し成形加工用ポリエステル樹脂組成物。

【請求項4】 ポリエステル樹脂が非晶性ポリエステルであることを特徴とする請求項1～3に異形押出し成形加工用ポリエステル樹脂組成物。

【請求項5】 ポリエステル樹脂が、全酸成分およびグリコール成分それぞれの合計量を100モル%としたとき、炭素数8～14の芳香族ジカルボン酸と炭素数2～10の脂肪族または脂環族グリコールをそれぞれ50モル%以上含むことを特徴とする請求項4に記載の異形押出し成形加工用ポリエステル樹脂組成物。

【請求項6】 ポリエステル樹脂の炭素数8～14の芳香族ジカルボン酸がテレフタル酸及び／又はイソフタル酸であることを特徴とする請求項5に記載の異形押出し成形加工用ポリエステル樹脂組成物。

【請求項7】 ポリエステル樹脂の炭素数2～10の脂肪族または脂環族グリコールがエチレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサジメタノール、1,3-プロパンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオールから選ばれる少なくとも1種以上であることを特徴とする請求項5又は6に記載の異形押出し成形加工用ポリエステル樹脂組成物。

【請求項8】 請求項1～7に記載の樹脂組成物を異形押出し成型加工して得られた成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、異形押出し成形加工用に適したポリエステル樹脂組成物に関する。詳しくは、異形押出し加工時に樹脂ダレを起こさず、ダイ～サイジング間での製品のコーナー、エッジ部の形状精度が向上し、さらには透明製品における耐折り曲げ白化性を向上し、かつ充分な機械的特性を有する異形押出し成形品を与えるポリエステル樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、建材製品としての窓枠や雨樋等をプラスチックで製造する上で、異形押出し成形加工が採用されている。異形押出し成形に使用する樹脂には、ダイの複雑な形状に追随し、寸法精度が良好である特性を要求される。これまではそれら両特性に加えてコ

スト面から塩化ビニル樹脂（以下、塩ビ）やポリオレフィン樹脂が一般に使用されてきた。特に接着性が必要とされる用途においては、一般的に各種接着剤との接着性が良くないポリオレフィンを使用し難く、塩ビが主要な樹脂素材となっている。しかしながら近年の種々の問題より塩ビ系樹脂を他の素材に置き換えようとする動きがある。数ある代替素材の内、ポリエステルはその物理的性状、環境適性、接着特性、価格等の面より有力な素材である。しかし、異形押出し成形加工用に使われている塩ビをポリエステルで代替するに当たっては大きな課題がある。

【0003】一般に、異形押出し成形加工の工程は、混練押出し工程から始まり、異形金型工程、サイジング工程、冷却工程、カッティング工程、二次加工工程の順序で進む。ポリエステル樹脂をそれらの工程に適用した場合、異形金型からサイジング工程に向かう途中で、樹脂の溶融強度が不足するために樹脂のタレが生じ、次の工程に進めない、もしくは適切な形状を保つことができなかった。

【0004】形状保持について詳細に説明すれば、異形押出成形加工においては通常の押出成型加工とは異なり、成形材料の形状が非常に複雑であり、さらには中空である場合も多い。さらに異形押出製品は鋭いコーナー部あるいは開放部の端にはエッジ部を持つ場合が多く、溶融強度の不足した樹脂では樹脂がサイジング部に達するまでにコーナー部、エッジ部が丸くなってしまいうという欠点が顕在化しやすい。

【0005】通常、これらの問題を解決するためにはサイジング工程にて多板サイジング方式、あるいは真空サイジング方式等を用いて強制的に形状を整える。しかし、この場合はポリマーを冷却中に強制的な変形を与えるため、製品中に残留応力が残り、製品が溶剤、溶剤蒸気、急激な温度変化によりストレスクラッキングが発生する問題がある。よってこれらの問題を抑制するためには、通常の押出加工に比較してさらなる溶融強度特性の向上が求められる。

【0006】上記問題を解決するために種々の対策が試みられてきた。たとえば特開平9-290451号公報、WO00/77096号公報のようにポリマーを分岐状とし、ダイ中の高せん断域では樹脂の粘度を低下させ、押出後の無せん断域で粘度を回復させることによって溶融強度を保持させる方法が提案されている。

【0007】以上の対策は確かにある程度の溶融強度の向上効果及び樹脂ダレの改善効果を発現させることができるが、効果としてはまだ不足のためさらなる改善が望まれていた。

【0008】また、ブロー押出用途ではあるが、反応性の溶融強度向上剤として、特許第3237913号に重量平均分子量が100万～400万の反応性を持つ溶融強度増強剤が提案されている。すなわち、透明な非晶性

のポリエステル樹脂に対し、屈折率を同じに調整した溶融強度増強剤を添加することで透明性の樹脂組成物を得られることが提案されている。しかし、この成型物を施工する等の取り付け時に、少しの折り曲げでも、溶融強度向上剤と非晶性ポリエステル間の相溶性が悪いためかボイドが発生し、折り曲げ時に白化する場合があった。つまり、溶融強度向上剤の分子量が大きすぎると、非晶性ポリエステル間における界面の長さが長いためにボイドの大きさが可視領域以上になる可能性が大きいため折り曲げ白化には不利であり、改善が期待されていた。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、異形押出し加工時に起こる樹脂ダレ改善と、ダイ〜サイジング間での製品のコーナー、エッジ部の形状精度向上、さらには透明製品における耐折り曲げ白化性を改善した異形押出し成形加工用ポリエステル樹脂組成物を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記問題を達成すべく、鋭意研究した結果、ポリエステル樹脂に重量平均分子量が200以上50万以下である反応性化合物を配合することにより、異形押出し加工時に樹脂ダレを起こさず、ダイ〜サイジング間での製品のコーナー、エッジ部の形状精度が向上し、さらには透明製品における耐折り曲げ白化性を向上することのできる異形押出し成形加工用ポリエステル樹脂組成物を得られることを見出し、本発明を完成させた。

【0011】すなわち本発明は以下の異形押出し成形加工用ポリエステル樹脂組成物及びこれを用いた成形品である。

【0012】(1)ポリエステル樹脂と重量平均分子量が200以上50万以下の反応性化合物を含むことを特徴とする異形押出し成形加工用ポリエステル樹脂組成物。

【0013】(2)反応性化合物がグリシジル基および／またはイソシアネート基を1分子あたり2個以上含有することを特徴とする(1)に記載の異形押出し成形加工用ポリエステル樹脂組成物。

【0014】(3)反応性化合物の添加量が、ポリエステル樹脂100重量部に対して0.1重量%以上20重量%以下である(1)または(2)に記載の異形押出し成形加工用ポリエステル樹脂組成物。

【0015】(4)ポリエステル樹脂が非晶性ポリエステルであることを特徴とする(1)〜(3)に記載の異形押出し成形加工用ポリエステル樹脂組成物。

【0016】(5)ポリエステル樹脂が、全酸成分およびグリコール成分それぞれの合計量を100モル%としたとき、炭素数8〜14の芳香族ジカルボン酸と炭素数2〜10の脂肪族または脂環族グリコールをそれぞれ50モル%以上含むことを特徴とする(4)に記載の異形

押出し成形加工用ポリエステル樹脂組成物。

【0017】(6)ポリエステル樹脂の炭素数8〜14の芳香族ジカルボン酸がテレフタル酸及び／又はイソフタル酸であることを特徴とする(5)に記載の異形押出し成形加工用ポリエステル樹脂組成物。

【0018】(7)ポリエステル樹脂の炭素数2〜10の脂肪族または脂環族グリコールがエチレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサジメタノール、1,3-アロパバンジオール、2-メチル-1,3-アロパバンジオールから選ばれる少なくとも1種以上であることを特徴とする(5)又は(6)に記載の異形押出し成形加工用ポリエステル樹脂組成物。

【0019】(8)(1)〜(7)に記載の樹脂組成物を異形押出し成型加工して得られた成形品。

【0020】

【発明の実施の形態】本発明に用いられるポリエステル樹脂はジカルボン酸成分とグリコール成分よりなるものであればあらゆるものが使用可能である。

【0021】本発明に用いるポリエステル樹脂としては非晶性であることが好ましい。ポリエステル樹脂が非晶性であれば、結晶に由来する白化が起こりにくいために製品に透明性を付与することができる。尚ここで言う非晶性とは示差走査型熱量計(DSC)を用いて、-100℃〜300℃まで20℃/minで昇温し、次に-100℃まで50℃/minで降温し、続いて-100℃〜300℃まで20℃/minで昇温する二度の昇温過程においてどちらにも融解ピークを示さないものを指す。逆に結晶性とはどちらかの昇温過程に明確な融解ピークを示すものを指す。

【0022】本発明に用いるポリエステル樹脂として非晶性のポリエステルを用いる際には、炭素数8〜14の芳香族ジカルボン酸と炭素数2〜10の脂肪族または脂環族グリコールを主成分とすることが望ましい。ここでいう主成分とは全酸成分及びグリコール成分をそれぞれ100モル%としたとき、両成分それぞれが50モル%以上、好ましくは60モル%、さらに好ましくは65モル%以上である。両成分が50モル%未満になると異形押出し加工して得られる成形品の伸度及び機械的物性が低下することがある。

【0023】さらには非晶性ポリエステル樹脂のうち炭素数8〜14の芳香族ジカルボン酸はテレフタル酸あるいはイソフタル酸であることが望ましい。これらのジカルボン酸を使用すると異形押出し加工して得られる成形品の伸度及び機械的物性がさらに向上する。好ましくはテレフタル酸を50モル%以上、さらには60モル%以上含むものであることが好ましく、テレフタル酸とイソフタル酸の両方を含むものも好ましい。

【0024】非晶性ポリエステル樹脂は、上記のテレフタル酸、イソフタル酸以外の他の多価カルボン酸を共重

合しても良く、例えばオルソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカン酸、ダイマー酸、シクロヘキサンジカルボン酸、トリメリット酸等の公知のものが使用できる。

【0025】本発明に用いるポリエステル樹脂には炭素数2～10の脂肪族または脂環族グリコールを主成分とすることが、さらには該炭素数2～10の脂肪族または脂環族グリコールがエチレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサンジメタノール、1, 3-プロパンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオールから選ばれる少なくとも1種以上であることが原料入手の汎用性やコストの面で好ましい。また、エチレングリコールを50モル%以上、さらには60モル%以上含むものは成型品の耐衝撃性を向上させる傾向にありさらに好ましい。

【0026】好適な非晶性ポリエステルの組み合わせは、具体的には、テレフタル酸/イソフタル酸//エチレングリコール=90～70/10～30//100モル%、テレフタル酸//エチレングリコール/1, 2-プロピレングリコール=100//80～50/20～50モル%、テレフタル酸/イソフタル酸//エチレングリコール/1, 3-プロピレングリコール=95～80/5～20//90～70/10～30モル%、テレフタル酸/イソフタル酸//エチレングリコール/1, 4-ブタンジオール=95～70/5～30//90～50/10～50モル%、テレフタル酸//エチレングリコール/2-メチル-1, 3-プロパンジオール=100//60～80/40～20モル%、テレフタル酸/イソフタル酸//エチレングリコール/2-メチル-1, 3-プロパンジオール=95～80/5～20//70～90/30～10モル%、テレフタル酸//エチレングリコール/ネオペンチルグリコール=100//85～60/15～40モル%、テレフタル酸/イソフタル酸//エチレングリコール/ネオペンチルグリコール=95～80/5～20//90～70/10～30モル%、テレフタル酸//エチレングリコール/ジエチレングリコール=100//75～50/25～50モル%、テレフタル酸/イソフタル酸//エチレングリコール/ジエチレングリコール=95～80/5～20//90～75/10～25モル%、テレフタル酸//エチレングリコール/1, 4-シクロヘキサンジメタノール=100//80～60/20～40モル%が挙げられる。

【0027】さらには、テレフタル酸//エチレングリコール/ネオペンチルグリコール=100//85～60/15～40モル%、テレフタル酸/イソフタル酸//エチレングリコール/ネオペンチルグリコール=95～80/5～20//90～70/10～30モル%、テレフタル酸//エチレングリコール/ジエチレングリコール=100//75～50/25～50モル%、テ

レフタル酸/イソフタル酸//エチレングリコール/ジエチレングリコール=95～80/5～20//90～75/10～25モル%、テレフタル酸//エチレングリコール/1, 4-シクロヘキサンジメタノール=100//80～60/20～40モル%であることがさらに好ましい。

【0028】この中でもエチレングリコールとネオペンチルグリコール(60/40～90/10(モル比))、エチレングリコールと1, 4-シクロヘキサンジメタノール(60/40～90/10(モル比))の組み合わせは、異形押し加工性と成形品の透明性を両立させやすく、さらにはエチレングリコールとネオペンチルグリコールの組み合わせであれば最も好ましい。

【0029】非晶性ポリエステ樹脂は、上記のエチレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサンジメタノール、1, 3-プロパンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール以外の他の多価アルコール成分が共重合されていても良く、例えば1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、ヘキサンジオール、ノナンジオール、ダイマージオール、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物やプロピレンオキサイド付加物、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、トリシクロデカンジメタノール、ネオペンチルヒドロキシシバリン酸エステル、2, 2, 4-トリメチル-1, 5-ペンタンジオール、トリメチロールプロパン等が使用できる。

【0030】本発明において用いられるポリエステル樹脂の組成を決定する方法としては例えばポリエステル樹脂を重クロロホルム等の溶媒に溶解して測定する¹H-NMRや¹³C-NMR、ポリエステル樹脂のメタノリシス後に測定するガスクロマトグラフィーによる定量等が挙げられる。これらのうち、¹H-NMRが簡便であり好ましい。

【0031】本発明に用いられるポリエステル樹脂の数平均分子量は、好ましくは15000～40000、より好ましくは18000～35000、さらに好ましくは20000～35000である。数平均分子量が15000未満であると、樹脂凝集力不足のために成形品の強伸度が不足し、脆くなって使用できなくなることがある。一方、40000以上になると溶融粘度が上がり過ぎるために、異形押し加工するのに最適な温度も上がってしまい、結果的に異形押し性を悪くしてしまう虞がある。

【0032】本発明に用いられるポリエステ樹脂の酸価は、好ましくは100当量/10⁶g以下、より好ましくは50当量/10⁶g以下、さらに好ましくは40

当量/10⁶ g以下である。一方下限は低ければ低いほど好ましい。酸価が100当量/10⁶ gを越えると、異形押し加工時に樹脂を加熱する際、加水分解がより促進され、できあがった成形品の機械的強度が低下する場合がある。また、樹脂の分解が進むことにより、加工時の樹脂ダレも悪化する虞がある。

【0033】本発明に用いる反応性化合物の重量平均分子量は、製品の耐折り曲げ白化性及び未反応物の製品表層へのブリードアウト抑制を両立するために、200以上50万以下が必須であり、好ましい上限は500以上、より好ましくは700以上、最も好ましくは1000以上である。一方好ましい下限は30万以下、より好ましくは10万以下、最も好ましくは5万以下である。反応性化合物の重量平均分子量が200未満であると未反応の反応性化合物が製品の表面にブリードアウトし、製品の接着性低下、表面の汚染をひきおこす可能性がある。一方50万を越えると折り曲げでも、溶融強度向上剤と非晶性ポリエステル間の相溶性が悪いためかボイドが発生し、折り曲げ白化する可能性が大きくなる。

【0034】本発明に用いられる反応性化合物は、ポリエステルを持つヒドロキシル基あるいはカルボキシル基と反応し得る官能基が分子内にあれば特に限定されないが、そのような官能基を1分子あたり2個以上持つことが樹脂全体に一部架橋を導入する点で好ましい。反応性化合物の効果により、溶融押出時においてポリエステルの持つヒドロキシル基あるいはカルボキシル基と反応性化合物の反応物が生成する際、一部が架橋生成物となることによって溶融強度向上効果を得ることができるのである。

【0035】反応性化合物の持つ官能基の具体例としては、例えば、イソシアネート基、グリシジル基、カルボキシル基、カルボン酸金属塩、エステル基、ヒドロキシル基、アミノ基、カルボジイミド基、グリシジル基等の官能基、さらにはラクトン、ラクチド、ラクタム等ポリエステル末端と開環付加する官能基が挙げられるが、溶融押出時にヒドロキシル基あるいはカルボキシル基と反応するものであればいかなるものでも良い。また、1分子中に異なった種類の官能基を持つことも差し支えない。このうち、好ましい官能基としては、反応の速さよりグリシジル基あるいはイソシアネート基等があげられる。

【0036】反応性化合物中の官能基の形態はいかなるものでも可能である。例えばポリマーの主鎖に官能基が存在するもの、側鎖に存在するもの、末端に存在するもの全てが可能であり、また低分子量の化合物に官能基が付加したものにおいても次にあげる分子量の制限を除いてはいかなるものでも可能である。具体例としては、スチレン/メチルメタクリレート/グリシジルメタクリレート共重合体、ビスフェノールA型やクレゾールノボラック、フェノールノボラック型のエポキシ系化合物、イ

ソシアネート系化合物等があるがこれらのいかなるものでもよく、またこれらを混合して使用することももちろん可能である。

【0037】反応性化合物の添加量は分子量及び官能基の導入数により個々に選定できるが、ポリエステル樹脂100重量部に対して0.1重量%以上20重量%以下が好ましく、下限は0.5重量%以上、上限は15重量%以下がより好ましい。0.1重量%未満であると目標とした樹脂ダレ抑制効果が発現しないことがあり、また20重量%を超えて添加すると製品の機械的特性に影響を与えることがある。

【0038】反応性化合物の添加法に関しては溶融押出し時にポリエステル樹脂中に圧入する方法、押出し前にポリエステル樹脂のペレットに添加する方法、一旦ポリエステル樹脂に添加混練しておき、再度押出す方法等が考えられるが、いかなる方法で実施することも可能である。

【0039】本発明に用いられるポリエステル樹脂組成物の、220℃、剪断速度100 sec⁻¹のときの溶融粘度は、好ましくは6000~600000 dPa・sec、より好ましくは7000~100000 dPa・sec、さらに好ましくは8000~50000 dPa・secである。溶融粘度が6000 dPa・sec未満だと加工時の樹脂ダレが悪化する場合がある。一方600000 dPa・secを越えると溶融粘度が高すぎて、生産性が低下するため実用的でないことがある。

【0040】本発明に用いられるポリエステル樹脂組成物には、加工時のポリエステルの熱劣化を抑制する(熱劣化による樹脂の着色や樹脂ダレの発生を防止する)ために酸化防止剤を配合した組成物にして使用するのが望ましい。当該酸化防止剤としては、例えば、フェノール系酸化防止剤、有機亜リン酸エステル系化合物等が好適である。

【0041】本発明において、樹脂の溶融強度を向上させ、樹脂ダレを防止するために超高分子量のアクリル系高分子や、フッ素系高分子を共重合したアクリル系高分子をさらに添加することも可能である。特にアクリル系変性フッ素系高分子(商品例として三菱レイヨン社の「メタブレンA-3000」)は、極少量の添加量で容易に粘弾性を調整できるので、異形押し用途に好適である。添加量はポリエステル100部に対し、0.01部以上1部以下が好ましい。より好ましくは、0.02部以上0.5部以下である。

【0042】本発明のポリエステル樹脂組成物には、用途に応じて他の成分も適宜添加することができる。例えば、耐衝撃性向上剤、充填剤、紫外線吸収剤、表面処理剤、滑剤、光安定剤、顔料、帯電防止剤、抗菌剤、架橋剤、イオウ系酸化防止剤、難燃剤、可塑剤、加工助剤、発泡剤等があげられる。

【0043】本発明の樹脂組成物を異形押し出しする条

件としては、熔融状態におけるポリエステル樹脂と反応性化合物の混合が必要であるため、熔融体の混合効果があるものが必要である。具体的には一軸式の押出機、二軸式の押出機等があるが、異形押出時に樹脂と反応性化合物が充分混合されていれば良い。さらに、まず樹脂と反応性化合物を添加混練しておき、混練後のポリマーを再度押出す手段も問題なく使用できる。また、温度条件としては、押出に用いるポリエステル樹脂が熔融流動できる範囲であればいかなる温度でも問題ないが、ポリエステル樹脂の性質上、100℃以上350℃以下と考えられ、より好ましくは150℃以上300℃以下が好適である。温度が低すぎるとポリマーを送り出しできないかまたは押出機に過大な負荷がかかり、逆に温度が高すぎるとポリマーが熱劣化を起こすため、好ましくない。異形押出における吐出量、その他の条件に関しては、機台の適正条件に適宜調整することで設定可能である。

【0044】

【実施例】本発明を更に詳細に説明するために以下に実施例を挙げるが、本発明は実施例に何ら限定されるものではない。

【0045】合成例に記載された測定値は以下の方法によって測定したものである。

【0046】ポリエステル組成：樹脂を重クロロホルムに溶解し、 $^1\text{H-NMR}$ により定量した。

【0047】ガラス転移温度、融点：示差走査熱量計を用い、測定試料10mgをアルミパンに入れ、蓋を押さえて密封し20℃/minの昇温速度で測定した。

【0048】数平均分子量、重量平均分子量：ヘキサフルオロイソプロパノールを溶媒として用いてゲル浸透クロマトグラフィによりポリスチレン換算値として求めた。

【0049】酸価：クロロホルム30mlに樹脂1gを溶解し、0.1N水酸化カリウムエタノール溶液で滴定して求めた。指示薬はフェノールフタレインを用いた。

【0050】熔融強度：回転数100rpm、全バレル温度200℃に設定した押出機（株式会社東洋精機製作所製「ラボプラスミル」、 $L/D=30$ 、スクリー径=20mm、フルフライト、圧縮比2.0、押し孔と地面との距離：1m）を用い、使用するポリマーを吐出量48g/分で水平方向に押出した時のポリマーの吐出時から地面につくまでの時間を測定し、評価した。この時間が長いほど、ポリマーが自重に負けて細化しないため、熔融強度が高いと判断できる。

【0051】＜結晶性ポリエステル樹脂（A）の合成例＞攪拌機、温度計、流出用冷却器を装備した反応缶内にテレフタル酸530重量部、イソフタル酸85重量部、アジピン酸203重量部、1,4-ブタンジオール928重量部、テトラブチルチタネート0.34重量部に加え、170～220℃で2時間エステル交換反応を行った。エステル交換反応終了後、反応系を220℃から2

60℃まで昇温する一方、系内をゆっくり減圧してゆき、60分かけて500Paとした。そしてさらに130Pa以下で55分間重縮合反応を行い、ポリエステル樹脂（A）を得た。

【0052】ポリエステル樹脂（A）はNMR分析の結果、ジカルボン酸成分はテレフタル酸63モル%、イソフタル酸10モル%、アジピン酸27モル%、ジオール成分は1,4-ブタンジオール100モル%の組成を有していた。またガラス転移温度は-6℃、数平均分子量は35000、酸価28当量/10⁶gであった。

【0053】ポリエステル樹脂（B）、（C）は、ポリエステル樹脂（A）と同様にして製造を行った。組成、及び測定結果を表1に示す。（数値は樹脂中のモル%）

【0054】＜非晶性ポリエステル（D）の合成例＞攪拌機、温度計、留出用冷却器を装備した反応缶内にテレフタル酸ジメチル960重量部、エチレングリコール527重量部、ネオペンチルグリコール156重量部、テトラブチルチタネート0.34重量部に加え、170～220℃で2時間エステル交換反応を行った。エステル交換反応終了後、反応系を220℃から270℃まで昇温する一方、系内をゆっくり減圧してゆき、60分かけて500Paとした。そしてさらに130Pa以下で55分間重縮合反応を行い、非晶性ポリエステル（D）を得た。

【0055】非晶性ポリエステル（D）はNMR分析の結果、ジカルボン酸成分はテレフタル酸100モル%、ジオール成分はエチレングリコール80モル%、ネオペンチルグリコール20モル%の組成を有していた。またガラス転移温度は78℃、数平均分子量は28000、酸価30当量/10⁶gであった。

【0056】非晶性ポリエステル（E）～（G）は、非晶性ポリエステル（A）と同様にして製造を行った。組成、及び測定結果を表1に示す。（数値は樹脂中のモル%）

【0057】＜反応性化合物（H）の合成例＞攪拌機、温度計、還流装置と定量滴下装置を備えた反応器にメチルエチルケトン50部を入れ70℃に昇温した後、スチレン36.4重量部、グリシジルメタクリレート37.3重量部、メチルメタクリレート26.3重量部の混合物と、アゾビスジメチルバレロニトリル2部を50部のメチルエチルケトンに溶解した溶液を1.2ml/minで反応器中のメチルエチルケトンに滴下し、さらに2時間攪拌を続けた。その後、減圧することにより、メチルエチルケトンを反応器中から除去し、反応性化合物（H）を得た。

【0058】この反応性化合物（H）はNMR分析の結果、モノマー成分はスチレン40モル%、グリシジルメタクリレート30モル%、メチルメタクリレート30モル%の組成を有していた。またガラス転移温度は50℃、重量平均分子量は25000であった。

【0059】

【表1】

		合成例						
		A	B	C	D	E	F	G
酸	テレフタル酸	63	65	69	100	88	90	100
	イソフタル酸	10		32			10	
グリコール	アジピン酸	27	35			12		
	エチレングリコール		35		80	78	72	71
	ネオペンチルグリコール				20			
	2-メチル-1,3-プロパンジオール					22		
	1,3-プロパンジオール						28	
	シクロヘキサジメタノール							29
	1,4-ブタンジオール	100	64	93				
	1,6-ヘキサジオール							
	ポリテトラメチレングリコール(分子量1000)		1	7				
物性	数平均分子量	35000	26000	34000	28000	25000	33000	29000
	ガラス転移温度(°C)	-8	-9	-32	78	55	58	78
	融点(°C)	180	135	142	なし	なし	なし	なし
	酸価(当量/10 ⁶ g)	28	30	32	30	16	36	25

【0060】＜実施例1＞ポリエステル(A)を100重量部、反応性化合物(H)10重量部、安定剤としてトリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート0.3重量部を混合し、該混合物を、回転数30rpm、全バレル温度180℃に設定した押出機(株式会社東洋精機製作所製「ラボプラストミル」、L/D=30、スクリー径=20mm、フルフライト、圧縮比2.0)で混練した。混練した樹脂を、押出機に取り付けたASTM Extrusion Die No.1 Garvey Typeより異形押出し加工して成形品の成形品引取り状況と製品精度を評価した。評価基準は○:「引き取りは樹脂のタレもなくスムーズなものであり、ダイ〜サイジング間での成形品のエッジ形状精度が高いものであった。」、×:「樹脂のタレが生じ、サイジング工程へ移ることができなかった。」とした。樹脂の熔融強度の評価結果と併せ

て、表2、3に示す。

【0061】＜実施例2〜8、比較例1〜7＞表2、3に記載した原料を用いて実施例1と同様にして行った。それらのうち非晶性ポリエステル(D〜G)を用いたものは、折り曲げ、白化についても目視で確認した。全ての水準で白化度合いは見られないか、非常にわずかであり、全く問題のないものであった。

【0062】尚、表2、3に記載された安定剤、添加剤は以下の化合物を意味する。

I: トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート

II: 三菱レイヨン社の「メタブレンA-3000」

【0063】また表中のポリエステル量、反応性化合物量、安定剤量、添加剤量における数値は重量部である。

【0064】

【表2】

		実施例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
ポリエステル樹脂		A	B	C	D	E	F	G	D
反応性化合物	H	10	10	10	10	10	10	10	10
安定剤	I	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
添加剤	II								0.1
評価	熔融強度(秒)	25	21	25	22	19	24	23	25
	引取り状況と製品精度	○	○	○	○	○	○	○	○
	透明性	4	4	4	4	4	5	4	4

【0065】

【表3】

		比較例						
		1	2	3	4	5	6	7
ポリエステル樹脂		A	B	C	D	E	F	G
反応性化合物	H							
安定剤	I	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
添加剤	II							
評価	熔融強度(秒)	11	11	10	9	10	8	9
	引取り状況と製品精度	×	×	×	×	×	×	×
	透明性	4	4	4	4	4	5	4

【0066】表中透明性の評価方法は下記の通りである。

【0067】透明性: 非晶性ポリエステル(D)〜(G)を使った実施例4〜8、比較例4〜7については、透明性に関して、成形品を目視で比較し以下の判断基準で評価を行った。(5: 極透明、4: 透明性良好、3: 透明、2: わずかに不透明、1: 少し不透明。)

【0068】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のポリエステル樹脂組成物は、ポリエステル樹脂に重量平均分子量が200以上50万以下である反応性化合物を配合することにより、異形押出し加工時に起こる樹脂ダレと、ダイ〜サイジング間での製品のコーナー、エッジ部の形状精度、さらには透明製品における折り曲げ白化性を改善

できるものである。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	(参考)
C 08 L 101:00)		B 29 K 67:00	
B 29 K 67:00			

Fターム(参考) 4F071 AA22 AA22X AA33X AA45
AA81 AC12 AE02 AF13 AF30
BA01 BB06 BC07
4F207 AA24 AH47 KA01 KA17 KA20
4J002 BC072 BG062 CD052 CD062
CD192 CF041 CF051 CF061
CF071 CF081 CF101 ER006
FD142 FD146